

**Bibliographic Information**

**Method for preparation of polyester polyols.** Tischer, Gerlinde; Guettes, Bernd; Berger, Elke; Heinz, Marion; Reichelt, Michael. (BASF A.-G., Germany). Ger. Offen. (1999), 5 pp. CODEN: GWXXBX DE 19812174 A1 19990923 Patent written in German. Application: DE 98-19812174 19980319. CAN 131:243781 AN 1999:624683 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 19812174	A1	19990923	DE 1998-19812174	19980319

Priority Application

DE 1998-19812174	19980319
------------------	----------

**Abstract**

Polyester polyols, useful in the manuf. of fine-cell rigid polyurethane foams, are prep'd. by reaction of fatty acid glycerides with active-H compds. and optionally fatty acids in a process in which the active-H compds. are treated with lower alkylene oxides before, during, and/or after reaction with the glycerides. Thus, 460 g glycerol was treated with 319 g propylene oxide at 110°/8 bars in the presence of 0.3% KOH as catalyst to give a product with OH no. 1075 mg KOH/g, and 932 g castor oil was transesterified with 433 g of the propoxylate to give a polyester polyol with OH no. 456 mg KOH/g, acid no. 0.84 mg KOH/g, and viscosity (25°) 1148 mPa-s, which formed an excellent open-cell rigid polyurethane foam suitable for vacuum insulation, whereas the transesterification product of 690 g castor oil directly with 138 g ethylene glycol had OH no. 413 mg KOH/g, acid no. 1.5 mg KOH/g, and viscosity 262 mPa-s and gave polyurethane foam unsuitable for vacuum insulation.





①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 12 174 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 69/52**  
C 07 C 69/604  
C 07 C 67/02  
C 07 C 67/29  
C 07 C 69/22  
C 07 C 69/28  
C 07 C 69/30  
C 08 G 18/36  
C 08 G 18/48  
C 08 L 75/04  
C 08 J 9/00  
C 08 G 65/28

②① Aktenzeichen: 198 12 174.1  
②② Anmeldetag: 19. 3. 98  
④③ Offenlegungstag: 23. 9. 99

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Tischer, Gerlinde, 01945 Ruhland, DE; Guettes,  
Bernd, 03238 Sallgast, DE; Berger, Elke, 01968  
Senftenberg, DE; Heinz, Marion, 02994 Bernsdorf,  
DE; Reichelt, Michael, 01945 Ruhland, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen
- ⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen unter Einsatz von Fettsäureglyzeriden und H-funktionellen Substanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Fettsäureglyzeride mit H-funktionellen Substanzen und gegebenenfalls Fettsäuren zur Umsetzung gebracht werden, wobei die H-funktionellen Substanzen vor, während und/oder nach der Umsetzung mit niederen Alkylendioxyden behandelt werden. Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren erhaltenen Polyesterpolyole sowie deren Einsatz zur Herstellung von offenzelligen, feinzelligen Polyurethanhartschaumstoffen, insbesondere für Vakuumisulationsmaterialien.

**DE 198 12 174 A 1**

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Polyesterpolyolen unter Einsatz von Fettsäureglyzeriden, Fettsäuren und H-funktionellen Substanzen und deren Verwendung zur Herstellung von offenzelligen, feinzelligen Polyurethanhartschaumstoffen, insbesondere für Vakuum-Isolationsmaterialien.

Die Herstellung von Polyesterolen und der Einsatz derartiger Produkte in der Polyurethanchemie sind seit langem bekannt und vielfach beschrieben. Zumeist werden diese Produkte durch Veresterung von Dicarbonsäuren und mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt. Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyesterolen und deren Verarbeitung zu Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen, wird beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane", 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, und 2. Auflage, 1983, sowie 3. Auflage, 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel, (Carl Hanser Verlag, München) gegeben.

Die übliche Umsetzung von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Phthalsäure, mit zwei- und/oder dreifunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol und ihre höheren Homologen, Diethylenglykol, Propylenglykol und ihre höheren Homologen, Dipropylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol, Hexandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin, gegebenenfalls im Beisein von Metallkatalysatoren, führt zu Polyesterpolyolen mit breitem Molekulargewichts- und Anwendungsbereich.

Geeignete Polyesterpolyole mit niedrigen Viskositäten zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen mit guten mechanischen Eigenschaften werden beispielsweise in der DE-A-27 04 196 beschrieben. Auch bei Einsatz von Alternativtreibmitteln, wie Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 7 C-Atomen, werden bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen auf Isocyanatbasis im Polyolgemisch Polyesterpolyole, zum Beispiel auf Phthal- und/oder Terephthalsäurebasis, wie in der DE-A-43 28 383 beschrieben, eingesetzt.

Zur Reduzierung der Abhängigkeit von Produkten der petrochemischen Basis und zur Fixierung bestimmter Eigenschaften der Polyolgemische bzw. der Polyurethanprodukte werden zunehmend natürliche Öle und Fette sowie Fettsäuren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mitverwendet. Neben der direkten Umsetzung werden auch Varianten der Veresterung bzw. Umesterung ausgeführt.

Beispielsweise werden nach DE-A-195 33 168 Carbonsäureesterepoxide aus Fettsäuren bzw. Fettsäureestern eingesetzt oder nach WO 95/27719 zur Herstellung der Fettsäurepolyester in der ersten Stufe die Methylester hergestellt, die dann mit dem entsprechenden Alkohol oder Polyol umgeestert werden. Alle diese Polyesteralkoholtypen eignen sich zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen mit speziellen Eigenschaften für den Isolierbereich nur bedingt, da es bei deren Verarbeitung zu unerwünschten Entmischungen in der polyolischen Komponente und zu Eigenschaftverschlechterungen und Inhomogenitäten der Schäume kommt.

Wesentlich bessere Eigenschaften bringen Umsetzungsprodukte auf Basis Rizinusöl, wobei die erzielten Verarbeitungs- und Schaumeigenschaften sehr stark von der Herstellung abhängen. In DE-A-44 42 988 wird versucht, die Gesamtumsetzung in zwei Reaktionsphasen aufzutrennen. Zuerst wird eine Eigenkondensation der Hydroxyfettsäuren und danach eine Veresterung der Polyhydroxyfettsäuren durchgeführt. Die Gesamtreaktion dauert deutlich länger und es kann zu Phasenbildungen kommen. Bei der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen treten verstärkt Ne-

benreaktionen auf, die den Einsatz derartiger Produkte für hochwertige Polyurethanschäume erschweren. Die in DE-A-44 18 993 beschriebene Verfahrensweise der gemeinsamen Vorlage der alkoholischen Komponenten, wie Glycerin, und der Ölkomponente, wie Rizinusöl, bzw. der Säurekomponente, wie Ricinolsäure, und gleichzeitig nebeneinander ablaufender Um- und Veresterung bringt eine wesentlich schnellere Gesamtreaktion, es bilden sich aber nur geringe Anteile an polymeren Strukturen und es kommt zu Phasenbildungen, insbesondere in den Polyurethankomponenten. Bei dem auch beschriebenen Zusatz von Aminen sind weitere Nebenreaktionen zu erwarten. Die so hergestellten Umsetzungsprodukte sind zur Herstellung von insbesondere offenzelligen Polyurethanhartschäumen für die Anwendung in Vakuum-Isolationsmaterialien nicht geeignet. Außerdem wirken die als Beschleuniger eingesetzten basischen Substanzen, wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , oder Alkoholate, wie  $\text{NaOCH}_3$ , auf die anschließende Polyurethanreaktion und engen deren katalytische Variationsbreite ein.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterolen auf Basis von Fettsäureglyzeriden und H-funktionellen Substanzen, die für die Herstellung von offen- und feinzelligen Polyurethanhartschaumstoffen, insbesondere zur Verwendung als Vakuum-Isolationsmaterial, geeignet sind, zu entwickeln. Dabei sollte eine niedrige Polyolviskosität, eine gute Lösefähigkeit für die halogenfreien Treibmittel und eine gute Verträglichkeit mit den anderen Polyurethankomponenten, insbesondere eine gute Mischbarkeit sowohl mit weiteren Polyesterpolyolen und auch mit Polyetherpolyolen, unter Vermeidung von Inhomogenitäten in der Polyolkomponente erzielt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Fettsäureglyzeride mit H-funktionellen Substanzen und gegebenenfalls Fettsäuren zur Umsetzung gebracht werden, wobei die H-funktionellen Substanzen vor, während und/oder nach der Umsetzung mit niederen Alkylenoxiden behandelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen unter Einsatz von Fettsäureglyzeriden und H-funktionellen Substanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Fettsäureglyzeride mit H-funktionellen Substanzen und gegebenenfalls Fettsäuren zur Umsetzung gebracht werden, wobei die H-funktionellen Substanzen vor, während und/oder nach der Umsetzung mit niederen Alkylenoxiden behandelt werden.

Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren erhaltenen Polyesterpolyole sowie deren Einsatz zur Herstellung von offenzelligen, feinzelligen Polyurethanhartschaumstoffen, insbesondere für Vakuum-Isolationsmaterialien.

Zu den Einsatzstoffen für das erfindungsgemäße Verfahren ist folgendes auszuführen:

Als Fettsäureglyzeride werden vorzugsweise Triglyzeride und/oder Triglyzeridgemische eingesetzt. Besonders bevorzugt werden natürliche Öle, insbesondere werden Leinöl, Sojaöl, Rüböl, Kokosöl und Rizinusöl verwendet. Darüber hinaus verwendbar sind auch Erdnußöl, Olivenöl und Weizenkeimöl. Einsetzbar sind ebenfalls Fette, wie beispielsweise Kokosfett, Palmkernfett und Kakaobutter.

Die Fettsäureglyzeride können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Als gegebenenfalls eingesetzte Fettsäuren werden gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren, vorzugsweise solche mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, verwendet. Eingesetzt werden vor allem Dimer- und/oder Trimerfettsäuren, wie sie beispielsweise von der Firma Unichema unter dem Namen Pripol

vermarktet werden, oder auch dimerisierte Fettsäuren auf Basis Erucasäure oder Fettsäuregemische, wie Tallölfettsäure. Darüber hinaus verwendbar sind auch Hydroxyfettsäuren, mehrfach ungesättigte Fettsäuren, methylverzweigte Fettsäuren.

Die Fettsäuren können einzeln oder in Gemisch eingesetzt werden.

Die Fettsäuren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Fettsäureglyzeridmenge, verwendet.

Neben den Fettsäuren können auch weitere organische Säuren, wie beispielsweise Adipinsäure oder Phthalsäureanhydrid mitverwendet werden. Die organischen Säuren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Fettsäureglyzeridmenge, verwendet.

Als H-funktionelle Substanzen werden vorzugsweise 2- bis 4-funktionelle aliphatische Alkohole eingesetzt, wie beispielsweise Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit.

Als H-funktionelle Substanzen können auch Amine, wie beispielsweise Alkyl- oder Arylamine oder auch aliphatische und/oder aromatische Verbindungen, die mehrere Aminogruppen enthalten, wie beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin und Tetraethylenpentaamin, eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden Glykole, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit.

Die H-funktionellen Substanzen werden erfindungsgemäß vor, während und/oder nach der Umsetzung mit den Fettsäureglyceriden und gegebenenfalls Fettsäuren mit niederen Alkylenoxiden behandelt. Als niedere Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt. Für die Alkoxylierung können aber auch Butylenoxid oder Styroloxid verwendet werden.

Die Alkoxylierung wird in üblicher Art und Weise durchgeführt. Sie kann sowohl unkatalysiert als auch unter Verwendung von basischen oder sauren Katalysatoren erfolgen. Insbesondere werden als Katalysatoren Kalium- und/oder Calciumhydroxid eingesetzt. Die Alkoxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 90 bis 150°C, insbesondere 100 bis 130°C, und Drücken bis maximal 8 bar.

Erfindungsgemäß bevorzugt findet die Alkoxylierung der H-funktionellen Verbindungen vor der Veresterung statt. Unter den üblichen Bedingungen werden die insbesondere OH- oder NH-funktionellen Starter mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zu Di-, Tri- oder Polyethylenglykolen oder -aminen bzw. zu Di-, Tri- oder Polypropylenglykolen oder -aminen bis zu einem mittleren Molekulargewicht von ca. 1000 umgesetzt und anschließend als H-funktionelle Komponente mit Fettsäureglyceriden und gegebenenfalls Fettsäuren umgeestert.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, die Umsetzung der H-funktionellen Verbindungen mit den Fettsäureglyceriden und gegebenenfalls Fettsäuren zunächst nur unvollständig stattfinden zu lassen, die Reaktion zu unterbrechen und das Umesterungsgemisch, ohne daß es seine endgültige Zusammensetzung erreicht hat, zu alkoxylieren. Danach wird, gegebenenfalls unter Zugabe eines weiteren Teils der Ausgangskomponenten, die Umesterungsreaktion zu Ende geführt.

Ebenso möglich ist es, in einer ersten Stufe die Umesterung der H-funktionellen Verbindungen mit den Fettsäureglyceriden und gegebenenfalls Fettsäuren vorzunehmen und anschließend in einer zweiten Stufe das so entstandene Produkt in üblicher Art und Weise zu alkoxylieren.

Die alkoxylierten H-funktionellen Substanzen können einzeln oder im Gemisch untereinander und/oder im Gemisch mit unmodifizierten H-funktionellen Substanzen eingesetzt werden. Das Verhältnis von alkoxylierten zu nicht alkoxylierten H-funktionellen Substanzen beträgt dabei 1 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt sind Mengen von 5 bis 80 Gew.-%.

Die mit niederen Alkylenoxiden modifizierten H-funktionellen Substanzen werden vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Fettsäureglyceride, eingesetzt.

Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung der Fettsäureglyceride mit den H-funktionellen Substanzen und Fettsäuren unkatalysiert oder durch Zugabe von Katalysatoren. Werden Katalysatoren verwendet, so kommen dafür insbesondere Titan-, Zinn-, Kalium und/oder Calciumverbindungen in Frage. Insbesondere werden Titantrabutanolat in einer Menge von 1 bis 40 ppm und/oder Zinn(II)octanoat in einer Menge von 0,5 bis 40 ppm oder Calciumhydroxid in einer Menge von 100 bis 10 000 ppm eingesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyesterpolyole weisen einen Gehalt an sekundären OH-Gruppen von mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten OH-Gruppengehalt, auf. Dieser OH-Gruppengehalt gestattet eine optimale Steuerung der nachfolgend ablaufenden Polyurethanreaktion.

Es wurde somit ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen auf Basis von Fettsäureglyceriden, insbesondere natürlichen Ölen, gefunden. Diese Polyesterpolyole eignen sich hervorragend zur Herstellung von feinzelligen Polyurethanhartschaumstoffen, die sich insbesondere als Isolationsmaterialien eignen.

Zur Herstellung der Polyurethanhartschaumstoffe werden die erfindungsgemäßen Polyesterpolyole, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren H-funktionellen Verbindungen, in üblicher Art und Weise mit Di- und/oder Polyisocyanaten, vorzugsweise aromatischen Isocyanaten, im Beisein von üblichen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen zur Umsetzung gebracht. Weitere Angaben zu üblichen Einsatzstoffen und Verfahrensbedingungen sind der Fachliteratur, beispielsweise dem weiter oben zitierten Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder einschlägigen Patentschriften, beispielsweise den DE-A-44 46 847, DE-A-195 26 979 oder DE-A-195 28 537 zu entnehmen.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1 (Vergleich)

In einem 2 l-Reaktionskolben wurden 690 g Rizinusöl und 138 g Ethylenglykol bei einer Reaktionstemperatur von 200°C umgeestert. Nach einer Reaktionszeit von 4 h entstand ein Polyesterpolyol folgender Qualität:

OH-Zahl: 413 mg KOH/g  
Säurezahl: 1,5 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,13 Gew.-%  
Viskosität bei 25°C: 262 mPas.

Das Polyetherpolyol wurde zu Polyurethanhartschaum verarbeitet. Die Schaumqualität war zu geschlossenzellig. Das Produkt war für Vakuum-Isolationsmaterialien nicht geeignet.

## Beispiel 2

In einem 1 l-Laborautoklaven wurden 460 g Glycerin mit 319 g Propylenoxid unter Verwendung von 0,3 Gew.-% KOH, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorgelegten Produkte, als Katalysator bei einer Temperatur von 110°C und einem Druck von maximal 8 bar oxalkyliert. Nach Neutralisation des Reaktionswassers entstand ein Oxalkylierungsprodukt mit einer OH-Zahl von 1075 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0,02 mg KOH/g. 433 g dieses Oxalkylates wurden unter Rühren mit 932 g Rizinusöl versetzt und bei 150°C über eine Zeit von 2 h vermischt. Es wurde ein Produkt mit folgenden Kennwerten erhalten:

OH-Zahl: 456 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,84 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,135 Gew.-%  
Viskosität bei 25°C: 1148 mPas.

Das Produkt ließ sich problemlos zu einem feinzelligen Polyurethanhartschaum mit hoher Offenelligkeit verarbeiten, der für Vakuum-Isolierungen geeignet war.

## Beispiel 3

In einem Rührreaktor wurden 19,3 kg Rizinusöl und 0,149 kg eines Polyetherols auf Basis Ethylendiamin und Propylenoxid (OH-Zahl 472 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 4940 mPas) intensiv vermischt. Dazu wurden bei 120°C 2,38 kg Glycerin und 20 ppm Tetra-n-butyltitanat als Katalysator dosiert. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 180°C und einer Rührzeit von 3 h wurde ein Produkt mit folgenden Kennwerten erhalten:

OH-Zahl: 325 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,89 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,007 Gew.-%  
Viskosität bei 25°C: 749 mPas.

Das Produkt ließ sich problemlos zu einem feinzelligen Polyurethanhartschaum mit hoher Offenelligkeit verarbeiten, der für Vakuum-Isolierungen geeignet war.

## Beispiel 4

In einer Laborrührapparatur wurde eine Mischung aus 300 g Rizinusöl und 90 g Sojaöl mit 20 ppm Tetra-n-butyltitanat innig vermischt. Dazu gab man über eine Zeit von 10 min 47,5 g Glycerin. 400 g des entstandenen Reaktionsproduktes mit der OH-Zahl 301 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0,74 mg KOH/g wurden in einen Laborautoklaven überführt und bei einer Temperatur von 105°C mit 58 g Propylenoxid in dem Maße versetzt, daß der Reaktionsdruck 7 bar nicht übersteigt. Es entstand ein Polyesterol mit folgenden Kennwerten:

OH-Zahl: 278 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,09 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,008 Gew.-%  
Viskosität bei 25°C: 485 mPas.

Das Produkt ließ sich gut zu einem feinzelligen Schaum mit hoher Offenelligkeit für Vakuum-Isolationspanels verarbeiten.

## Beispiel 5

In einem Reaktionsautoklaven wurden 950 g Rizinusöl mit 337 g Diethylenglykol bei 90°C über eine Zeit von 10 min innig vermischt. Nach Zugabe von 0,2 g KOH wurden die Reaktionstemperatur auf 110°C erhöht und 60 g Propylenoxid in dem Maße hinzugefügt, daß der entstehende Druck 6 bar nicht überschritt. Nach Ende der Dosierung erfolgte eine Nachreaktion bei 90°C über eine Zeit von 60 min. Es wurde ein Produkt mit folgenden Kennwerten erhalten:

OH-Zahl: 400 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,2 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,034 Gew.-%  
Viskosität bei 25°C: 240 mPas.

Aus diesem Produkt wurde ein feinzelliger Polyurethanhartschaum gefertigt, der für Vakuum-Isolierungen geeignet war.

## Beispiel 6

In einem Laborautoklaven wurden 760 g Rizinusöl, 220 g Trimethylolpropan und 0,15 g KOH bei einer Reaktionstemperatur von 105°C mit 48 g Propylenoxid in dem Maße versetzt, daß der entstehende Druck 8 bar nicht überschritt. Nach Ende der Dosierung wurde nochmals 45 min gerührt und danach das Reaktionsprodukt aus dem Autoklaven ausgefüllt. Es wurde ein Produkt mit folgenden Kennwerten erhalten:

OH-Zahl: 405 mg KOH/g  
Säurezahl: 0,16 mg KOH/g  
Wassergehalt: 0,012 Gew.-%  
Viskosität bei 25°C: 1200 mPas.

Aus diesem Produkt wurde ein feinzelliger Polyurethanhartschaum gefertigt, der für Vakuum-Isolierungen geeignet war.

## Beispiel 7 (Herstellung von Polyurethanhartschaum für Vakuumisulationsmaterialien - Vergleich)

65,7 Gew.-Teile eines Polyetherolgemisches, bestehend aus 14 Gew.-Teilen Aminpolyether mit einer OH-Zahl von 470 mg KOH/g, 13 Gew.-Teilen Zuckerpolyether mit einer OH-Zahl von 490 mg KOH/g und 40 Gew.-Teilen eines mit Trimethylolpropan gestarteten Polyethers mit einer OH-Zahl von 550 mg KOH/g, und 10 Gew.-Teile eines Polyols nach Beispiel 1 wurden mit 3,9 Gew.-Teilen Silikonstabilisator B 8863 (Fa. Goldschmidt), 1 Gew.-Teil Emulgator FC 430 (Fa. 3M), 5,8 Gew.-Teilen Katalysator Nix AN 20 (Fa. Airproducts) und 13,6 Gew.-Teilen eines Treibmittelgemisches, bestehend aus Cyclopentan, Perfluorhexan und Wasser, innig vermischt und anschließend mit 134 Gew.-Teilen Diphenylmethandiisocyanat verschäumt. Der entstandene Schaum besaß eine Offenelligkeit von 73% und war damit als Vakuum-isolationsmaterial nicht geeignet.

## Beispiel 8 (Herstellung von Polyurethanhartschaum für Vakuumisulationsmaterialien)

Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren, außer daß das Polyol gemäß Beispiel 1 durch 10 Gew.-Teile eines Polyols nach Beispiel 3 ersetzt wurde. Der entstandene Schaum besaß eine Offenelligkeit von 98% und war damit als Vakuum-Isolationsmaterial hervorragend geeignet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen unter Einsatz von Fettsäureglyzeriden und H-funktionellen Substanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Fettsäureglyzeride mit H-funktionellen Substanzen und gegebenenfalls Fettsäuren zur Umsetzung gebracht werden, wobei die H-funktionellen Substanzen vor, während und/oder nach der Umsetzung mit niederen Alkylenoxiden behandelt werden. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettsäureglyzeride Triglyzeride und/oder Triglyzeridgemische eingesetzt werden. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureglyzeride aus der Gruppe Leinöl, Sojaöl, Rüböl, Kokosöl und Rizinusöl ausgewählt werden. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als H-funktionelle Substanzen 2- bis 4-funktionelle aliphatische Alkohole eingesetzt werden. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als H-funktionelle Substanzen Glykole, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit eingesetzt werden. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Fettsäureglyzeride mit den H-funktionellen Substanzen in Gegenwart von Fettsäuren erfolgt. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäuren mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettsäuren Dimer- und/oder Trimerfettsäuren oder Fettsäuregemische eingesetzt werden. 45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettsäuregemisch Tallölfettsäure eingesetzt wird. 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Fettsäureglyzeride, eingesetzt werden. 55
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als niedere Alkylenoxide Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt werden. 60
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mit niederen Alkylenoxiden modifizierten H-funktionellen Substanzen in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Fettsäureglyzeride, eingesetzt werden. 65
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Fettsäureglyzeride mit den H-funktionellen Substanzen und gegebenenfalls Fettsäuren unkatalysiert erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Fettsäureglyzeride mit den H-funktionellen Substanzen und gegebenenfalls Fettsäuren durch Zugabe von Titan-, Zinn-, Kalium und/oder Calciumverbindungen katalysiert wird.
16. Polyesterpolyole, erhältlich gemäß einem der An-

sprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an sekundären OH-Gruppen mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten OH-Gruppengehalt, beträgt.

17. Verwendung der Polyesterpolyole gemäß Anspruch 16 für die Herstellung von feinzelligen Polyurethanhartschaumstoffen.

- Leerseite -